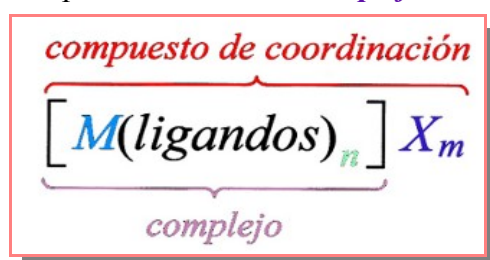


COMPLEJOS

Un **complejo** está formado por un átomo o catión metálico (**M**) rodeado de un conjunto de moléculas o iones denominadas **ligandos** (**L**). Los metales de transición, que son ácidos relativamente fuertes forman complejos muy estables, mientras que los cationes de los metales más electropositivos como los del bloque *s* y del bloque *p* son ácidos de Lewis más débiles y forman menos complejos.

En un **complejo** un átomo o ion central que actúa como **ácido de Lewis** está coordinado por uno o más ligandos que actúan como **bases de Lewis**.

Un **compuesto de coordinación** posee al menos un **complejo**.



- los ligandos unidos directamente al átomo central forman la **esfera de coordinación primaria**.
- el número de ligandos en esta esfera de coordinación se denomina **número de coordinación**.
- el átomo del ligando que se une directamente al átomo o ion central se denomina **átomo donador**.
- un ligando **monodentado** posee un átomo donador.
- cuando un ligando se coordina a un átomo o ion central con más de un átomo dador se denomina **polidentado**.
- la coordinación de un ligando polidentado a un ion conduce a la formación de un **quelato**.
- para un ion metálico dado, la estabilidad termodinámica de un complejo que posea ligandos polidentados es mayor que la de un complejo que posea el número correspondiente de ligandos monodentados comparables (**efecto quelato**).
- los ligandos pueden ser **neutros** (algunos de los cuales reciben nombres especiales) o **aniónicos** (se nombran con una **o** al final de la raíz del nombre), por ejemplo:

Ligando: nombre (abreviatura)	Denticidad	Estructura (átomo donador)
• agua: acu	monodentado	H ₂ O
• amoníaco: amino	monodentado	NH ₃
• monóxido de carbono: carbonilo	monodentado	CO
• ion cloruro: cloro	monodentado	Cl ⁻
• ion cianuro: ciano	monodentado	CN ⁻
• ion hidróxido: hidrox	monodentado	OH ⁻
• ion óxido: oxo	monodentado	O ²⁻
• piridina: piridina (py)	monodentado	C ₅ H ₅ N
• ion oxalato: oxalato	bidentado	⁻ O ⁻ CCCO ⁻
• 1,2-etanodiamina: etilendiamina (en)	bidentado	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂
• 2,2'-bipiridina: bipiridina (bipy)	bidentado	(C ₅ H ₅ N) ₂

- **dietilentriamina:** *dietilentriamina (dien)* tridentado $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
- ion etilendiamonatetracetato: *EDTA⁴⁻* hexadentado $^-(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^-$

- para nombrar el compuesto de coordinación, el nombre del anión se da antes que el del catión.
- para nombrar un complejo, los ligandos se nombran antes del metal.
- los ligandos se nombran en orden alfabético (considerando el nombre del ligando, no los prefijos).
- el número de cada tipo de ligando se indica empleando prefijos griegos (*di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*, *hepta*), si el nombre del ligando contiene uno de estos prefijos se utilizan prefijos alternos (*bis*, *tris*, *tetraquis*, *pentaquis*) y el nombre del ligando se coloca entre paréntesis.
- si el complejo es un anión, su nombre termina en *ato*, empleando la forma latina del nombre del metal (por ejemplo *ferrato*, *argentato*, *cuprato*).
- el número de oxidación del átomo o ion central se coloca en números romanos entre paréntesis después del nombre del metal.
- el nombre de la esfera de coordinación se escribe sin dejar espacio entre los ligandos y el metal.
- los *isómeros* se indican empleando un prefijo cursivo seguido de un guión (*cis*-, *trans*-, *fac*-, *mer*-, *d*-, *l*-),
- los ligandos puente se indican empleando el prefijo μ -.

Ejemplos:

Compuesto de coordinación

Nombre

- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ cloruro de hexaaminoníquel(II)
- $[\text{PtCl}_2(\text{CN})_2]^{2-}$ ion *cis*-dicianodicloroplatinato(II)
- $\text{Na}_2[\text{MoOCl}_4]$ tetraclorooxomolibdato(IV) de sodio
- $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_5$ bromuro de μ -hidroxobis[pentaminocromo(III)]

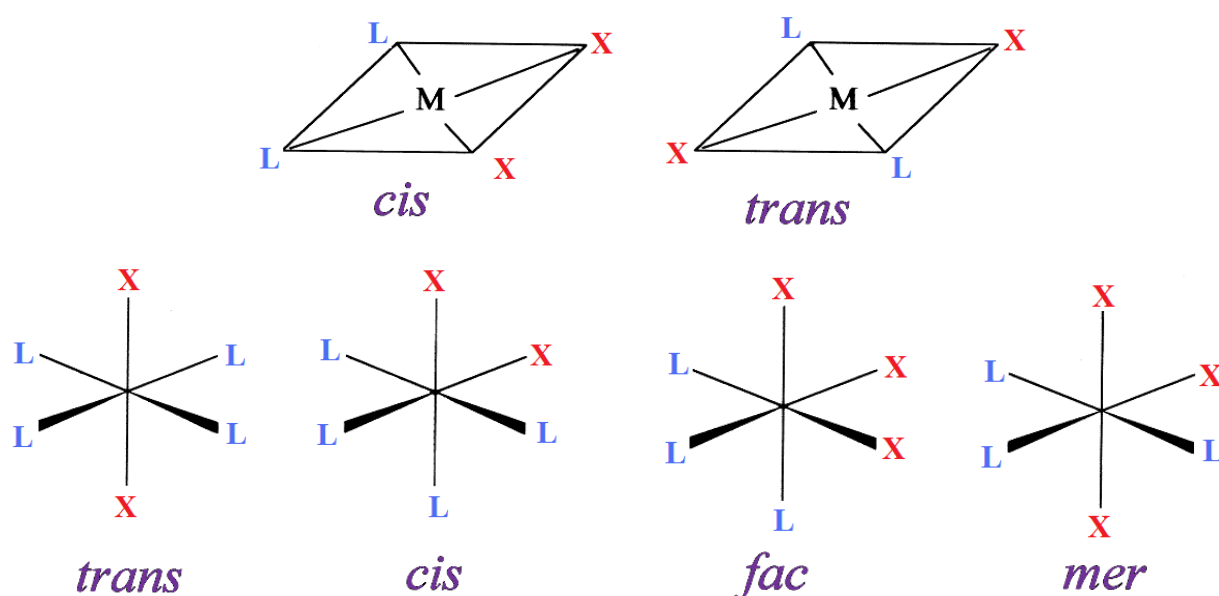
Números de coordinación y estructuras habituales

- para los metales de transición se conocen complejos con números de coordinación desde 2 hasta 12, siendo los más comunes 4, 5 y 6.
- las geometrías más comunes son la tetraédrica, plano cuadrada y octaédrica.

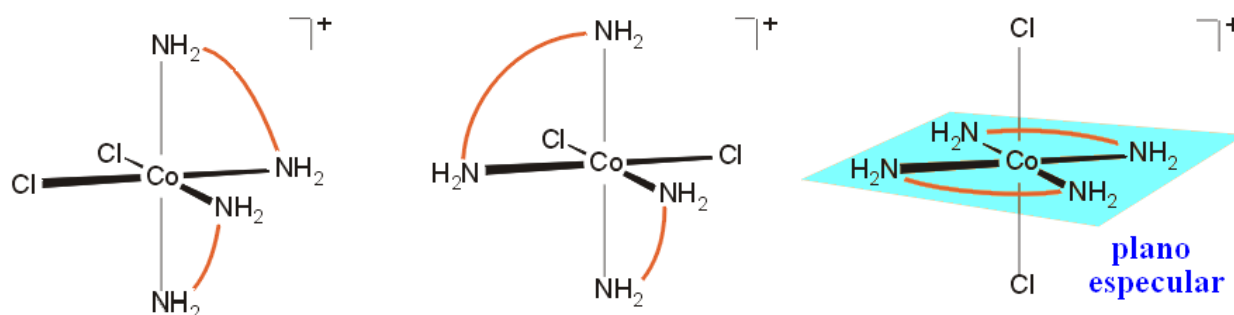
<i>n</i>	iones	geometría
2	Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)	lineal
3	Sn(II), Hg(II)	plana y piramidal
4	bloque s y p: Li, Be, B, Al Sn, Zn, Cr(VI), Mn(VII), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Re(II) M (<i>d</i> ⁸): Rh ⁺ , Ir ⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺	tetraédrica plano cuadrada
5	Fe(0), Ni(II)	bipirámide trigonal y pirámide cuadrada
6	M(III): Sc ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺	octaédrica

Isomería

- los ligandos pueden ubicarse con diferentes arreglos espaciales en cada estructura, por lo cual son comunes los **isómeros** (misma fórmula pero distinto arreglo de átomos, difieren en una o más propiedades físicas o químicas).
- **isómeros estructurales**: poseen enlaces diferentes, pueden ser:
 - **isómeros de enlace**: SCN^- (tiocianato) y SCN^- (isotiocianato)
 - **isómeros de la esfera de coordinación**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- **estereoisómeros**: tienen los mismos enlaces químicos pero arreglos espaciales diferentes, pueden ser:
 - **isómeros geométricos**: por ejemplo complejos plano cuadrado del tipo ML_2X_2 , o complejos octaédricos ML_4X_2 o ML_3X_3 .

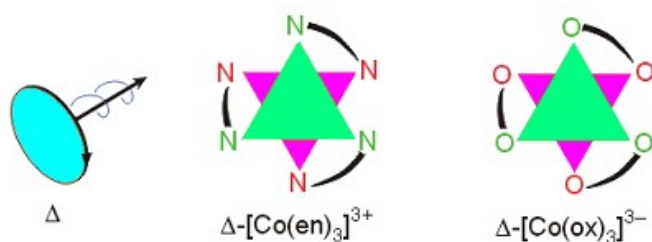
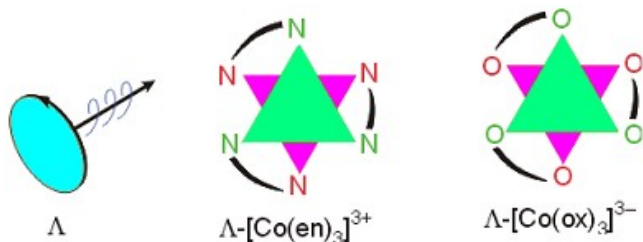


- **isómeros ópticos (enantiómeros)**: son moléculas o iones que no pueden superponerse por ser imágenes especulares entre sí (**quirales**). La mayoría de las propiedades físicas y químicas son idénticas, se diferencian por su interacción con la luz polarizada en un plano, si el plano de polarización rota a la derecha se llaman **dextrorrotatorios (d-)** y a la inversa **levorrotatorios (l-)**. Ejemplos: complejos octaédricos $(\text{M}(\text{L-L})_2\text{X}_2, \text{M}(\text{L-L})_3$.



Enantiómeros de $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$ (ópticamente activo)

Isómero antiquiral $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$

✓ *d*-isómero (+)✓ *l*-isómero (-)

Color y magnetismo

El estudio sobre los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición han desempeñado una función importante en el desarrollo de los modelos de enlace. Muchos complejos presentan paramagnetismo simple, en los cuales los iones metálicos individuales poseen electrones no apareados. Las sales de los complejos y sus disoluciones acuosas exhiben gran variedad de colores. El color depende del metal central, su estado de oxidación y los ligandos. Para que un compuesto tenga color debe absorber luz visible.



La energía de la radiación es igual a:

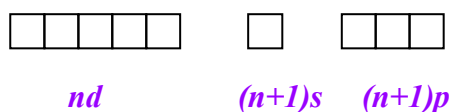
$$E = h\nu = h \cdot c / \lambda$$

Teorías de enlace

El enlace en un compuesto de coordinación puede interpretarse utilizando las teorías de enlace estudiadas anteriormente, las cuales deben explicar las propiedades de los complejos, tales como su color y magnetismo.

Teoría del enlace de valencia (TEV)

El compuesto se forma como resultado de utilizar orbitales enlazantes disponibles del metal para formar **enlaces covalentes** coordinados.



El número de coordinación y configuración están dados en parte por efectos de tamaño y carga, pero también por los OA disponibles para la formación de orbitales híbridos. Utilizando medidas de susceptibilidad magnética se puede determinar el número de electrones desapareados y a partir de esta información deducir los orbitales *d* utilizados para formar el enlace. En algunos casos los electrones se ven forzados a aparearse para formar el enlace y este tipo de C se suelen llamar de **bajo spin**. Los C que no aparean sus electrones se llaman de **alto spin**. En algunos C, como el $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, los orbitales *4d* tienen energías suficientemente bajas como para ser utilizados en la formación del enlace, por lo cual se llaman **complejos de orbital externo**, para indicar que el enlace puede implicar orbitales sp^3d^2 , en lugar de orbitales d^2sp^3 , como en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, que se denomina **complejo de orbital interno**. El Zn(II) puede formar C con estructuras tetraédricas (con L grandes o cargados, debido a la repulsión L-L) y octaédricas. El níquel (II) forma C octaédricos de orbital externo con L como el NH_3 y el H_2O , sin embargo con L fuertes, como el CN^- , forma C planos diamagnéticos que implican enlaces dsp^2 . Los C planos son también comunes para el Pd(II), Pt(II), Cu(II) y Au(III).

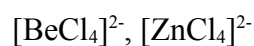
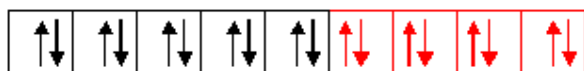
➤ Número de coordinación 2

- **Estructura lineal**: hibridación *spd*

11	12
$\text{Cu(I)} \quad \text{X} - \text{Cu} - \text{X} \quad \text{---}^-$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$	
$\text{Ag(I)} \quad \text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3 \quad \text{---}^+$	
$\text{Au(I)} \quad \text{R}_3\text{P} - \text{Au} - \text{PR}_3 \quad \text{---}^+$	$\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$

➤ Número de coordinación 4

• Estructura tetraédrica:

✓ hibridación sp^3 

✓ hibridación d^3s $\left\{ \begin{array}{l} s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \\ \text{O.N.E.: } d_{x^2-y^2}^2, d_z^2 \end{array} \right.$



5	6	7	8	9	10	11

• Estructura plano cuadrada: típica de configuraciones d^8

✓ hibridación dsp^2 $\left\{ \begin{array}{l} s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}^2 \\ \text{O.N.E.: } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2 \end{array} \right.$



9	10	11
 Rh(I)	 Ni(II)*	
 Ir(I)	 Pd(II)	
	 Pt(II)	 Au(III)

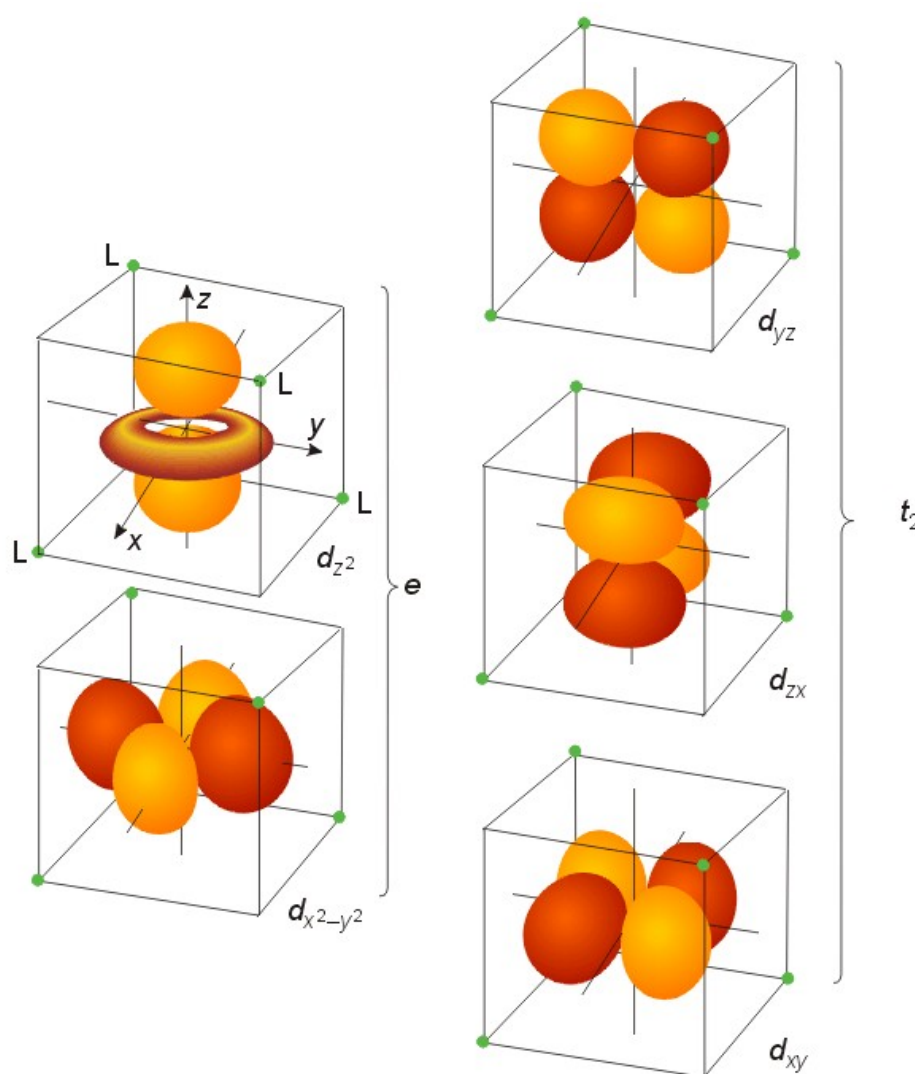
➤ Número de coordinación 6

• Estructura octaédrica:

✓ hibridación sp^3d^2 $\left\{ \begin{array}{l} s, p_x, p_y, p_z, d_z^2, d_{x^2-y^2} \\ \text{O.N.E.: } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \end{array} \right.$

Teoría del campo cristalino (TCC)

El par de electrones sin compartir de los ligandos se consideran como cargas negativas puntuales que repelen a los electrones que están en los orbitales d . Por ejemplo, en la siguiente figura se puede observar la orientación de los ligandos con respecto a los orbitales d en un **complejo octaédrico**.



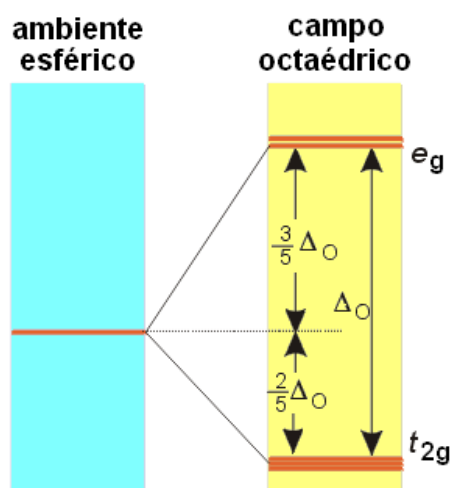
En la presencia de un campo cristalino octaédrico, los orbitales d se desdoblan en un conjunto de tres orbitales degenerados de menor energía (t_{2g}) y un conjunto de dos orbitales degenerados de mayor energía (e_g) separados entre sí por una diferencia de energía Δ_o . El desdoblamiento

aumenta a lo largo de la *serie espectroquímica* de los ligandos (orden creciente de energía de las transiciones que producen en un complejo) y varía con la identidad y carga del átomo metálico.



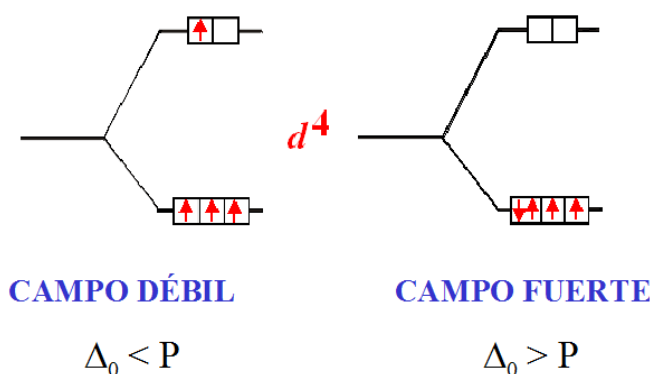
El valor de Δ_o *aumenta con el número de oxidación* del metal central lo cual refleja que por el menor tamaño de los iones con mayor carga las distancias metal-ligando son menores y las energías de interacción más altas. El valor de Δ_o también *aumenta al descender en un grupo*, por el mayor tamaño de los orbitales $4d$ y $5d$ comparados con los orbitales $3d$, que son más compactos y las consecuentes interacciones más fuertes con los ligandos.

La fuerza del campo de los ligandos también depende de la identidad del ion metálico central, siendo el orden aproximado:



Para el mismo metal, un ligando que da origen a una:

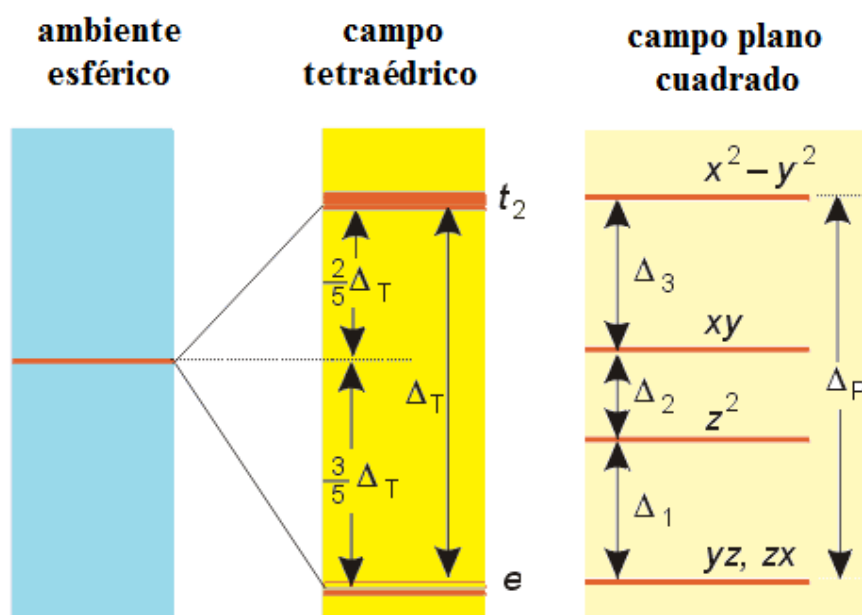
- energía de transición alta se llama *ligando de campo alto* (o *fuerte*),
- energía de transición baja se denomina *ligando de campo bajo* (o *débil*).



Después de los complejos octaédricos, los **complejos tetraédricos** son los más importantes. Empleando los mismos argumentos de la teoría:

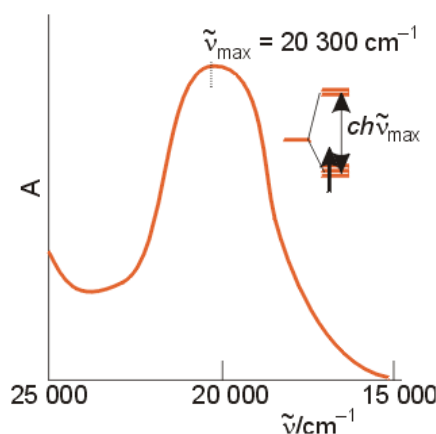
- un campo cristalino tetraédrico desdobra los orbitales d en dos conjuntos, pero los orbitales e se encuentran debajo de los orbitales t_2 .
- el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino tetraédrico (Δ_T) es menor que Δ_o , por tener menos ligandos.
- sólo se encuentran **complejos tetraédricos con alto espín**.

Una configuración d^8 , junto con un campo de los ligantes alto favorece la formación de **complejos plano cuadrados**. En este caso, el orbital $d_{x^2-y^2}$ está en la posición más alta.



Espectros electrónicos

Una de las propiedades que se puede interpretar fácilmente mediante la TCC es el espectro electrónico de un complejo con un sólo electrón. Por ejemplo, en el espectro de absorción del ion d^1 hexaacuotitanio (III), $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, la TCC asigna el máximo que aparece a 20300 cm^{-1} (493 nm) a la transición $t_{2g} \rightarrow e_g$ e identifica el valor de λ a la que aparece el máximo con el valor del Δ_o del complejo.



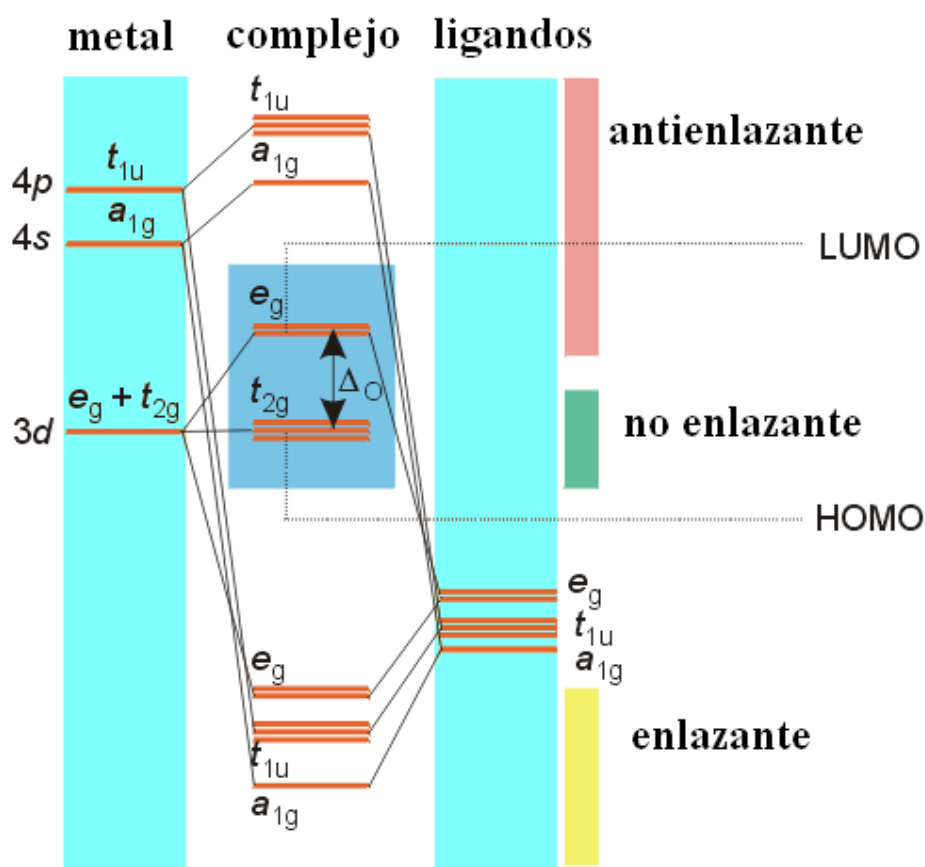
Teoría del campo de los ligandos (TCL)

La teoría del campo de los ligandos modela el enlace en términos de orbitales moleculares. Se hace uso del principio de la construcción progresiva en conjunto con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares, el cual se construye a partir de los orbitales del metal y de combinaciones lineales de los orbitales del ligando.

Se forman orbitales con simetría σ y π . los ligandos dadores π causan una disminución en el valor de Δ_o , mientras que los aceptores π lo aumentan, la serie espectroquímica es, en gran medida, una consecuencia de los efectos del enlace π cuando éste puede establecerse.

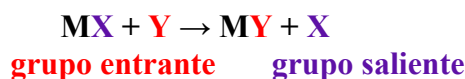
El parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos puede usarse para correlacionar las tendencias en los espectros electrónicos de absorción, propiedades magnéticas y algunas propiedades termoquímicas de los complejos.

Por ejemplo, para construir el diagrama de niveles de energía para un complejo octaédrico típico se disponen de:

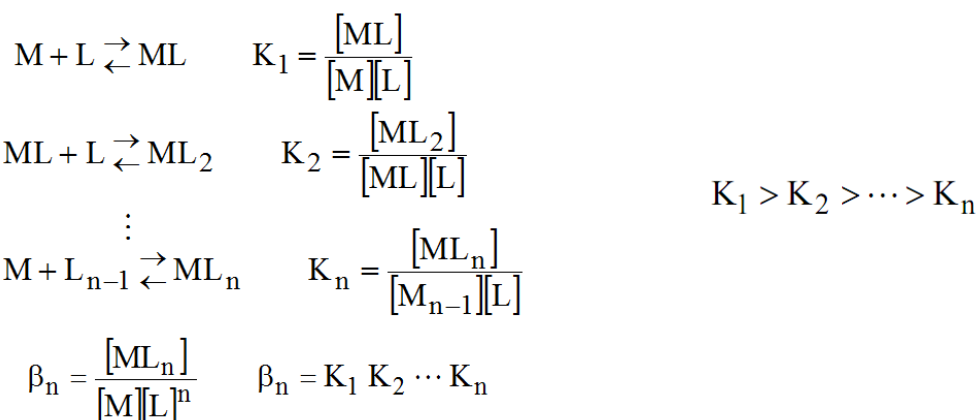


Reacciones de los complejos

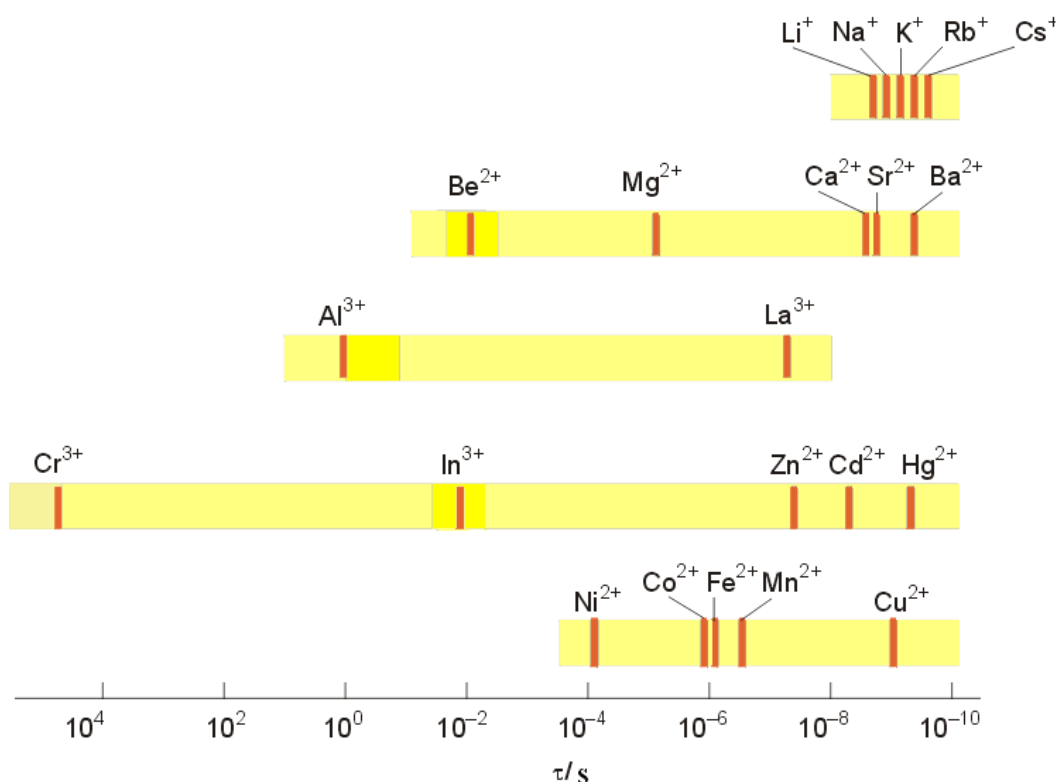
- **reacciones de sustitución de ligandos**: una base de Lewis desplaza a un ácido de Lewis. Por ejemplo, el reemplazo de un ligando acuoso por un cloro.



- **equilibrio de coordinación**: es necesario considerar los aspectos termodinámicos. El análisis de las estabildades de los complejos es complicada cuando pueden reemplazarse varios ligandos.
- **constante de formación**: expresa la fuerza de un ligando en relación a la fuerza de las moléculas de disolvente como ligando. Una constante de formación por etapas (**K**) es la constante de formación para cada reemplazo de disolvente individual en la síntesis del complejo, mientras que la constante de formación total (**β_n**) es el producto de las constantes de formación de cada etapa.



- **constante de disociación**: es la inversa de la constante de formación.
- **tendencias en constante de formación sucesivas**: en general **K_n < K_{n+1}**, por *efecto quelato* y *efectos estéricos*.
- **rapidez de sustitución de ligandos**: comprenden un amplio intervalo y se correlacionan con las estructuras de los complejos.



- los complejos que reaccionan con rapidez se denominan *lábiles*.
- los que reaccionan con lentitud *inertes* o *no lábiles*.
- **reacciones asociativas**: número de coordinación del complejo activado es mayor que el del complejo inicial (típicas de complejos plano cuadrados).
- **reacciones disociativas**: número de coordinación del complejo activado es menor que el del complejo inicial (típica en complejos octaédricos).
- **reacciones redox**: en una reacción redox de *esfera interna* se comparte un ligando para formar un estado de transición, en una reacción redox de *esfera externa* no hay ligandos puente entre las especies que reaccionan.
- **reacciones fotoquímicas**: la absorción de un fotón de radiación ultravioleta o visible aumenta la energía de un complejo, por lo cual hay nuevas vías de reacción.